

PCT/JPC3/CS464

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月10日
Date of Application:

REC'D 22 AUG 2003

WIPO PCT

出願番号 特願2002-263684
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-263684]

出願人
Applicant(s):

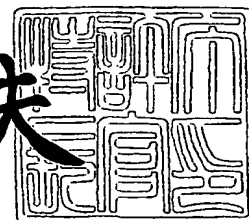
クラレケミカル株式会社
本田技研工業株式会社
鹿島石油株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 K01622NP00
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C01B 31/08
B03B 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

【氏名】 岩崎 秀治

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

【氏名】 須郷 望

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研
究所内

【氏名】 藤野 健

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 鹿島石油株式会社内

【氏名】 河淵 祐二

【特許出願人】

【識別番号】 390001177

【氏名又は名称】 クラレケミカル株式会社

【代表者】 佐藤 正見

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代表者】 吉野 浩行

【特許出願人】

【識別番号】 000181343
【氏名又は名称】 鹿島石油株式会社
【代表者】 高橋 雅博

【代理人】

【識別番号】 100095588
【弁理士】
【氏名又は名称】 田治米 登

【代理人】

【識別番号】 100094422
【弁理士】
【氏名又は名称】 田治米 恵子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009977
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0209335
【包括委任状番号】 0209334

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性炭、その製造方法、分極性電極および電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素質材料をアルカリ賦活処理して得られた活性炭であって、重金属の含有量が 20 ppm 以下であることを特徴とする活性炭。

【請求項 2】 該重金属が、ニッケル、鉄および亜鉛の少なくとも 1 種である請求項 1 記載の活性炭。

【請求項 3】 ニッケルの含有量が 8 ppm 以下である請求項 2 記載の活性炭。

【請求項 4】 鉄の含有量が 0.3 ppm 以下である請求項 2 記載の活性炭。

【請求項 5】 亜鉛の含有量が 0.3 ppm 以下である請求項 2 記載の活性炭。

【請求項 6】 炭素質材料をアルカリ賦活処理し、得られた賦活処理物を、酸化剤を含有する酸性水溶液で洗浄することにより活性炭を得ることを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項 7】 該アルカリ賦活処理の際に使用する賦活助剤が、水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウムである請求項 6 記載の活性炭の製造方法。

【請求項 8】 該酸性水溶液が、塩酸である請求項 6 記載の活性炭の製造方法。

【請求項 9】 該酸化剤が、過酸化水素である請求項 6 記載の活性炭の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1～5 のいずれかに記載の活性炭と、少なくともバインダーおよび導電性材料を混合して成形してなる分極性電極。

【請求項 11】 請求項 10 記載の分極性電極を用いた電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性炭及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、炭素質材料をアルカリ賦活処理して得られた活性炭であって、重金属の含有量が20ppm以下である活性炭及びその製造方法に関する。本発明の活性炭は、重金属の含有量が低いので、電気、電子デバイス向け、特に二次電池や電気二重層キャパシタ用の電極材料として好適である。

【0002】**【従来の技術】**

近年、バックアップ電源、補助電源などとして電気二重層キャパシタが注目を集めており、活性炭の電気二重層キャパシタ用の電極としての性能に着目した開発が広くなされている。活性炭を分極性電極として使用した電気二重層キャパシタは静電容量に優れるため、エレクトロニクス分野の発展と共に、電気デバイス電極用途などの需要も急成長している。さらに、最近では、従来のメモリーバックアップ電源等の小型化に加え、モーター等の補助電源に使われるような大容量製品の開発なども行われている。

【0003】

従来、このような目的に使用される一般的な活性炭としては、炭素質材料を、アルカリ金属水酸化物等の賦活助剤を用いてアルカリ賦活処理し、得られた賦活処理物を塩酸や硝酸で洗浄することにより製造されたものが挙げられる。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、賦活助剤であるアルカリ金属水酸化物は強酸化性であるため、賦活処理時に賦活用の加熱炉体の腐食が起こり、賦活処理物に重金属が混入してしまい、そのような賦活処理物を塩酸や硝酸で洗浄したとしても、重金属が完全に除去された活性炭を製造することは極めて困難であるという問題があった。重金属が混入したままの活性炭を、電子デバイス、例えば、電気二重層キャパシタの分極性電極の原材料として使用すると、重金属の還元析出によって電気二重層キャパシタのセパレータ上にデンドライト化した重金属粒子が形成され、ショートなどの障害を起こしたり、集電体に穴をあけたり、また、自己放電保持率が低

いなどの問題が発生する場合がある。

【0005】

本発明の目的は、活性炭を電子デバイスの原材料として使用した場合に、活性炭中に混入している重金属のデンドライト化によるショートなどの障害を起こし難く、また、高い自己放電保持率を示す活性炭を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述した従来技術における問題が、活性炭に含まれている重金属の含有量が多すぎる点に起因しており、そのため上述の問題を生じないようにするためには、活性炭の重金属の含有量を特定の数値以下に調整することが有効であることを見出した。また、本発明者らは、活性炭における重金属の含有量が多すぎる理由が、賦活処理物を強酸で洗浄した場合に、活性炭と親和性が高く、比較的、強酸との反応性の低い水酸化物などのような形で残存する重金属（例えば、水酸化ニッケル、水酸化鉄、水酸化亜鉛等）を除去することが困難であり、そのような重金属の多くが活性炭に残留してしまう点に起因しており、一方、酸化剤を含有する酸性水溶液で賦活処理物を洗浄することにより重金属を除去できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

即ち、本発明は、炭素質材料をアルカリ賦活処理して得られた活性炭であって、重金属の含有量が20ppm以下であることを特徴とする活性炭を提供する。

【0008】

また、本発明は、炭素質材料をアルカリ賦活処理し、得られた賦活処理物を、酸化剤を含有する酸性水溶液で洗浄することにより活性炭を得ることを特徴とする活性炭の製造方法を提供する。

【0009】

更に、本発明は、上述の活性炭と、少なくともバインダーおよび導電性材料を混合して成形してなる分極性電極を提供し、また、かかる分極性電極を組み込んだ電気二重層キャパシタを提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の活性炭は、炭素質材料をアルカリ賦活処理して得られたものである。ここで、本発明の活性炭は、重金属の含有量が20ppm以下となっている。これは、重金属の含有量が20ppmを超えると、活性炭を電子デバイスの原材料として使用した場合、重金属が電子デバイス中に析出して、ショートなどの障害を起こしたり、自己放電保持率が低下したりするからである。

【0011】

本発明において、活性炭に含有されうる重金属種としては、ニッケル、鉄、亜鉛、錫、銅等が挙げられる。これらの中でも、通常、含有量が多いのは、ニッケル、鉄および亜鉛の少なくとも1種であり、これらの含有量をコントロールすることが重要となる。特に、ニッケルを8ppm以下、鉄を0.3ppm以下、亜鉛を0.3ppm以下にコントロールすることが好ましい。なお、これらの重金属は、活性炭中に通常は酸化物、水酸化物あるいは塩化物として存在している。

【0012】

活性炭中の重金属の含有量は、誘導結合型プラズマ発光分析（ICP）によって測定することができる。

【0013】

本発明の活性炭の重金属の総含有量を20ppm以下とする手段としては、イオン交換水や強酸性水溶液等で洗浄を繰り返すことが挙げられるが、好ましくは、後述する、酸化剤を含有する酸性水溶液で洗浄することを特徴とする本発明の活性炭の製造方法を適用することが挙げられる。

【0014】

本発明に使用する炭素質材料としては、賦活することによって活性炭を形成するものであればとくに制限はなく、植物系、鉱物系、天然素材及び合成素材などから広く選択することができる。具体的には、植物系の炭素質材料として、木材、木炭、ヤシ殻などの果実殻、鉱物系の炭素質材料として、石油系及び／又は石炭系ピッチ、コークス、天然素材として、木綿、麻などの天然繊維、レーヨン、ビスコースレーヨンなどの再生繊維、アセテート、トリアセテートなどの半合成繊維、合成素材として、ナイロンなどのポリアミド系、ビニロンなどのポリビニ

ルアルコール系、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系、ポリウレタン、フェノール系樹脂などを例示することができる。

【0015】

好ましい炭素質材料としては、易黒鉛系の炭素質材料、例えば、コークス、石油ピッチ、メソフェーズピッチ、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリアクリロニトリルなどを出発原料とするものが挙げられる。

【0016】

中でも、炭素質材料としては、メソフェーズピッチ系炭素繊維が好ましく、メソフェーズピッチ系炭素繊維としては、導電性に優れる点から光学的異方性相を50体積%以上、好ましくは80体積%以上含有するピッチが望ましい。

【0017】

ここで、メソフェーズピッチ系炭素繊維は、合成メソフェーズピッチ、石油または石炭由来の天然メソフェーズピッチのいずれかの材料を、熔融紡糸した後に不融化处理し、更に炭化处理したものである。賦活時の操作性、得られた活性炭の静電容量を考慮して、合成メソフェーズピッチを使用するのが好ましい。ここで、不融化处理は、熔融紡糸したピッチ繊維の形態を保持したまま賦活（加熱）処理するために必要な処理であり、通常、熔融紡糸したピッチ繊維を、酸素を1～15重量%含む空気などの酸化性雰囲気中で100～350℃程度に加熱する処理である。不融化处理に続く炭化处理は、不融化处理物を不活性ガス雰囲気中で加熱することにより不融化处理物を炭化する処理である。加熱温度は、低過ぎると活性炭構造が未発達のため過賦活になり、密度が低下し過ぎる傾向があり、また高すぎると、原料ピッチの結晶化が進行し過ぎて賦活が進行し難くなるので、好ましくは500～1000℃、より好ましくは600～900℃である。

【0018】

本発明において、炭素質材料は好ましくは粉碎して使用されるが、アルカリ金属水酸化物とよく混合し、後述する賦活処理を有効に進めるため、長軸方向の最大長さが500 μm 以下のものを使用することが好ましく、200 μm 以下のものを使用することがより好ましい。長軸方向の最大長さは、例えば、無作為に抽出した炭素質材料の粉碎物を電子顕微鏡写真を観察することによって確認するこ

とができる。粉碎はコーンクラッシャー、ダブルロールクラッシャー、ディスククラッシャー、ロータリークラッシャー、ボールミル、遠心ローラミル、リングロールミル、遠心ボールミルなど公知の粉碎機で行うことができる。

【0019】

本発明におけるアルカリ賦活処理としては、特に限定されず、従来公知のアルカリ賦活処理を適用することができる。

【0020】

以上、説明した本発明の活性炭は、以下に説明する本発明の活性炭の製造方法により好ましく製造することができる。

【0021】

即ち、本発明の活性炭の製造方法は、炭素質材料をアルカリ賦活処理し、得られた賦活処理物を、酸化剤を含有する酸性水溶液で洗浄することにより活性炭を得る方法である。酸化剤を含有する酸性水溶液で洗浄することにより、賦活処理物の中に含まれている重金属は洗浄液側に移行する。従って、活性炭に残存する重金属の含有量を20ppm以下とすることができる。この理由は明確ではないが、酸化剤を含有する酸性水溶液で洗浄することにより、賦活処理物の中に含まれている重金属が易水溶性のイオン化合物となるために洗浄除去されるものと考えられる。

【0022】

本発明の製造方法においては、まず、炭素質材料をアルカリ賦活処理し、賦活処理物を得る。ここで、アルカリ賦活処理は、炭素質材料を賦活助剤であるアルカリ金属水酸化物と常法により混合し、得られた混合物を、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で加熱により賦活するものである。

【0023】

賦活助剤であるアルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが挙げられるが、中でも大きな静電容量を示す活性炭を得るためには、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを使用することが好ましい。これらは、単独で使用しても、混合して使用してもよい。また、粉末形態や濃厚水溶液の形態で使用することもできる。

【0024】

炭素質材料に対するアルカリ金属水酸化物の使用量に関し、後者が少なすぎると賦活操作が均一かつ十分に行われ難くなり、目的とする活性炭の性質にばらつきが生じることがあり、逆に多すぎると、経済的でないだけでなく、賦活が進行しすぎる恐れがあり、重量当たりの静電容量が増加する傾向にはあるものの、体積当たりの静電容量が低下し、電気二重層キャパシタ用電極とした場合に、寿命と安定性とを大きく損なうおそれがある。従って、炭素質材料に対するアルカリ金属水酸化物の使用量は、炭素質材料100重量部に対し、経済性、操作性、安全性を考慮し、好ましくは30～500重量部、特に好ましくは50～300重量部である。

【0025】

アルカリ金属水酸化物と混合した炭素質材料を賦活するための加熱温度条件に関し、加熱温度が低過ぎると賦活が十分でなく、高過ぎると得られる活性炭の結晶化が進行し、電気二重層キャパシタの電極として使用したときに静電容量が低下するだけでなく、使用するアルカリ金属水酸化物から発生するアルカリ金属による危険性が増し、しかも、賦活炉にアルカリ金属に高い耐性を有するニッケルを基盤とする素材を使用しても、金属の結晶化に伴う粒界腐食が助長され、活性炭中への重金属粒子の混入が著しく増大する。従って、賦活するための加熱温度（賦活温度）としては、好ましくは400℃～1000℃、より好ましくは450℃～900℃であり、熱量に伴う経済性を考慮すると、特に好ましくは470℃～850℃である。

【0026】

賦活温度までの昇温速度としては、前述した粒界結晶化の問題を考慮して、急激な昇温を避け、好ましくは0.2℃～10℃/分、より好ましくは0.3～8℃/分である。

【0027】

賦活温度における保持時間は、活性炭に熱量が十分伝わる時間であれば特に制限されるものではないが、通常30分～5時間、保持と共に結晶化の進行を考慮すると、45分～4時間である。

【0028】

賦活温度からの冷却速度は賦活炉体の粒界結晶化を避ける意味で重要である。即ち、急激な冷却は金属結晶化を助長するため、冷却速度としては、好ましくは1～50℃/分、より好ましくは1～30℃/分である。

【0029】

次に、本発明の製造方法においては、炭素質材料のアルカリ賦活処理により得られた賦活処理物を、「酸化剤を含有する酸性水溶液」で洗浄（酸化剤洗浄処理）する。賦活処理物を酸化剤洗浄処理することにより、アルカリ金属水酸化物の使用によるアルカリ賦活処理の際に酸化されて粒界腐食を受けた炉体から混入した重金属を賦活処理物から効果的に除去することができる。

【0030】

なお、酸化剤洗浄処理を行なう前に、賦活処理物を温水で予め洗浄しておくことが好ましい。この洗浄によって、賦活処理物中に残存するアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩などを除去することができる。即ち、酸化物洗浄処理を行う際に、酸性水溶液と反応しうる物質を賦活処理物から温水洗浄によりできるだけ除去することにより、「酸化剤を含有する酸性水溶液」の使用量を低減させることができる。温水の温度や使用量は限定されるものではないが、通常30℃～90℃の温度で、賦活処理物に対して、3～50重量倍、洗浄の効率、反応器の容積効率を考慮して、5～45重量倍で使用される。

【0031】

本発明の製造方法において、「酸化剤を含有する酸性水溶液」に使用する酸化剤としては、過酸化水素、過硫酸などの無機酸化剤、過酢酸、過蟻酸などの有機過酸、t-ブチルハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物を挙げることができる。中でも、酸性水溶液中での安定性、入手性、安全性、炭素材への影響を考慮して、過酸化水素が最も好ましい。

【0032】

このような「酸化剤を含有する酸性水溶液」中の酸化剤の濃度は、好ましくは0.1～10重量%、経済性、炭素材への影響を考慮して、より好ましくは0.2～5重量%、特に好ましくは0.5～2重量%である。

【0033】

「酸化剤を含有する酸性水溶液」の酸性水溶液としては、蟻酸、酢酸などの有機酸水溶液、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸水溶液を使用することができる。これらの酸の中で、残存金属量の低減化効果の点で、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸が好ましく、炭素質材料への酸性根の残存を考慮すると、塩酸の使用が最も好ましい。また、酸の濃度は、好ましくは0.1～5規定、金属の除去性、炭素材への影響を考慮して、より好ましくは0.2～4規定、経済性、操作性を考慮し、特に好ましくは0.5～3規定である。

【0034】

賦活処理物に対する「酸化剤を含有する酸性水溶液」の使用量としては、賦活処理物に対して好ましくは3～50重量倍、操作性、経済性を考慮して、より好ましくは4～30重量倍、特に好ましくは5～20重量倍である。

【0035】

酸化剤洗浄処理の際の洗浄温度は、特に制限されるものではないが、高すぎると酸化剤である過酸化物の分解を引き起こすだけでなく、炭素材の酸化が進行することがあり、低すぎると酸化剤の効果が低下する傾向にあるので、好ましくは0℃～50℃、より好ましくは0℃～45℃である。

【0036】

酸化剤洗浄処理操作の回数は特に制限されるものでなく、賦活処理物に残存する金属量及び目的とする活性炭の金属残量レベルにもよるが、通常1～3回の範囲で行なうことが多い。

【0037】

酸化剤洗浄処理の際の圧力は、特に制限されるものではないが、高すぎると特別な装置を必要とするため、通常、大気圧下～1MPaの圧力、好ましくは大気圧下～0.5MPaの圧力である。

【0038】

賦活処理物に酸化物洗浄処理を施すことにより活性炭が得られるが、得られた活性炭を更に蒸留水又はイオン交換水で洗浄（浄水洗浄処理）することが好ましい。浄水洗浄処理の際に使用する蒸留水又はイオン交換水の量は、特に制限され

るものではないが、塩素イオンが検出されなくなるまで洗浄するのがよい。洗浄する方式にもよるが、通常、活性炭 1 重量部に対して 1 重量部～10000 重量部、経済性、操作性を考慮して 1 重量部～1000 重量部である。

【0039】

浄水洗浄方式としては、攪拌槽を使用して攪拌洗浄する方式、濾過器を使用して減圧または加圧下で液を流通させて洗浄する方式などが挙げられる。

【0040】

「酸化剤を含有する酸性水溶液」で洗浄することにより得られた活性炭、必要に応じ更に塩酸洗浄処理および／または浄水洗浄処理により得られた活性炭は、加熱および／または減圧下で乾燥され、乾燥状態の活性炭となる。

【0041】

以上説明したように製造することができる本発明の活性炭は、特に電気二重層キャパシタ用に適した分極性電極の材料として有用なものとなる。

【0042】

このような分極性電極は、本発明の製造方法により得られた活性炭に、少なくともポリビニリデンフロライド、ポリテトラフロロエチレン等のバインダー及びカーボンブラックなどの導電性材料を混合し、成型してなるものである。導電性材料を混合することにより、電極の抵抗を低下させることができ、これにより、分極性電極の内部抵抗を下げ、電極体積を小さくするのに有効である。

【0043】

このような電気二重層キャパシタ用に適した分極性電極を製造するには、通常知られた方法を適用することが可能である。例えば、市販されている、ポリビニリデンフロライド、ポリテトラフロロエチレンなどバインダーとして知られた物質やカーボンブラックなどの導電性材料を必要に応じて、数%程度まで加えてよく混練した後、金型に入れて加圧成形したり、圧延してシート化し、必要な形状に打ちぬくことで電極に成形することができる。また、混練物を集電体に塗布して塗布電極としてもよい。電極化の際、必要に応じて、アルコールやN-メチルピロリドンなどの有機化合物や水などの溶剤、分散剤、各種添加物を使用してもよい。また、発明の効果を損なわない範囲で熱を加えることも可能である。

【0044】

以上説明した分極性電極は、図1（概略断面図）に示すような電気二重層キャパシタの電極として有用である。図1のキャパシタを構成する各構成要素は、本発明による分極性電極を使用する以外は、公知の電気二重層キャパシタと同様の構成とすることができ、例えば、図中、1及び2はアルミニウムなどからなる集電部材、3及び4は本発明の活性炭からなる分極性電極、5はポリプロピレン不織布などから構成されるセパレータ、6はポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリブチレンなどから構成されるガスケット、7はステンレスなどの素材で構成されるケースを示す。

【0045】

なお、電気二重層キャパシタとして機能させるためには、ケース7内に、テトラエチルアンモニウムテトラフロロボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフロロボレートなど公知の電解質を、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、アセトニトリルなどのニトリル類、 α -メチル- γ -ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルフォルムアミドなどのアミド類などの溶媒に溶解した電解液を封入する必要がある。

【0046】

図1に示した構成の電気二重層キャパシタは、本発明の活性炭を使用しているので、高い自己放電保持率を示す。

【0047】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0048】

実施例1

石油の分解残渣を熱処理して得たメトラー軟化点285℃の光学的異方性ピッチを、幅2mmのスリット中に直径0.2mmの紡糸孔を1000個有するノズルを用いてメルトブロー紡糸し、不融化処理及び炭化处理してメソフェーズピッチ炭素繊維（ペトカマテリアルズ製）を製造した。

【0049】

得られたメソフェーズピッチ炭素繊維を0.02mmに粉碎し、得られた粉碎物100gに95%水酸化カリウム200gを加えて混合し、混合物を窒素導入管及びオフガスラインが装着された直径4インチのニッケル製反応管に仕込んだ。該反応管を円筒型加熱炉にセットし、窒素を100ミリリットル(mL)/分で通流しながら、3.3℃/分の昇温速度で700℃まで昇温し、その温度で1時間保持した。その後、5℃/分の速度で室温まで冷却し、賦活処理物を得た。

【0050】

得られた賦活処理物を、直径3cmの加圧ろ過器に充填し、60℃イオン交換水2リットル(L)を使用し、0.2MPaの圧力下で洗浄した。次いで、1%過酸化水素を含む1規定塩酸2Lを使用し、温度40℃、圧力0.2MPaで洗浄した。さらに、4Lのイオン交換水を使用し、温度60℃、圧力0.2MPaで洗浄し、活性炭を得た。得られた活性炭を100℃で3時間加熱し、続いて、0.1MPaの圧力で8時間加熱し、減圧下で乾燥することにより乾燥状態の活性炭を得た。

【0051】

実施例 2

使用すべき酸性水溶液として、2%過酸化水素を含む1規定塩酸を使用した以外は実施例1と同様の操作により、活性炭を製造した。

【0052】

比較例 1

使用すべき酸性水溶液として、過酸化水素を含まない塩酸を使用した以外は実施例1と同様の操作により、活性炭を製造した。

【0053】

(評価)

得られた実施例1～2、比較例1のそれぞれの活性炭0.2gを硝酸240mL、次いで過塩素酸20mLで湿式分解し、ICP発光法によって、残存するニッケル、鉄および亜鉛を含む重金属の含有量を定量した。結果を表1に示す。

【0054】

また、得られた実施例 1～2、比較例 1 のそれぞれの活性炭 81 重量%、導電性カーボンブラック（電化ブラック、電気化学工業社）9 重量%およびポリテトラフルオロエチレン（テフロン（登録商標）6 J、三井・デュポンケミカル社）10 重量%からなる混合物を混練した。得られた混練物を、ロール圧延によって厚さ $200\ \mu\text{m}$ のシートに成形し、打ち抜き器を用いて直径 $11\ \text{mm}$ の円形に打ち抜いた後、減圧下 200°C で乾燥してシート状の分極性電極を作製した。

【0055】

得られた分極性電極を、露点 -80°C 以下のグローボックス中で、図 1 に示すように、ステンレスケースに、集電部材、分極性電極シート、ポリプロピレン不織布、分極性電極シート、集電部材をこの順に積層した後、1 モルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液を分極性電極に含浸せしめ、ポリプロピレン製の絶縁ガスケットを用いて、ステンレスケースの上蓋にかしめ封印することにより電気二重層キャパシタを作製した。

【0056】

得られた電気二重層キャパシタについて、日置電機製電気二重層キャパシタ評価装置を使用して、室温下、到達電圧 $2.7\ \text{V}$ まで、電極面積あたり $4\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流充電し、続いて充電電流が $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ となるまで $2.7\ \text{V}$ の定電圧で補充電し、補充電完了後に $2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流放電を行い、初期の静電容量を求めた。この充放電サイクルを 50 回行った後、再び、室温下、到達電圧 $2.7\ \text{V}$ まで、電極表面積あたり $4\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流充電し、充電電流が $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ となるまで $2.7\ \text{V}$ の定電圧で補充電し、補充電完了後に 50 時間開放放置した後、 $2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流放電を行い、放置後の静電容量を求めた。そして放置後静電容量を先に求めた初期静電容量で除することにより自己放電保持率 (%) を求めた。得られた結果を表 1 に示す。

【0057】

【表1】

	実施例		比較例
	1	2	1
N i 含有量 (p p m)	8	6	22
F e 含有量 (p p m)	0.3	0.2	0.6
Z n 含有量 (p p m)	0.1	0.3	0.8
重金属総含有量 (p p m)	10.3	8.6	23.6
初期静電容量 (F / c c)	33.2	33.7	32.6
放置後静電容量 (F / c c)	32.3	32.4	22.3
自己放電保持率 (%)	97.2	96.1	68.4

【0058】

表1から分かるように、重金属総含有量が20 p p m以下の実施例1および実施例2の活性炭から作製された電気二重層キャパシタは、自己放電保持率が90 %以上の値を示しており、電気二重層キャパシタとして優れた性能を示した。

【0059】

一方、重金属総含有量が20 p p mを超える比較例1の活性炭から作製された電気二重層キャパシタは、自己放電保持率が90 %未満であり、電気二重層キャパシタとして十分な性能ではなかった。

【0060】

【発明の効果】

本発明の活性炭は、重金属の含有量が20 p p m以下であるので、電子デバイスの原材料として使用した場合に、重金属の還元析出によるデンドライト化現象を生じさせにくく、ショートなどの障害を起こし難く、また、良好な自己放電保持率を示すので、電気二重層キャパシタなどの電気、電子デバイスの原材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

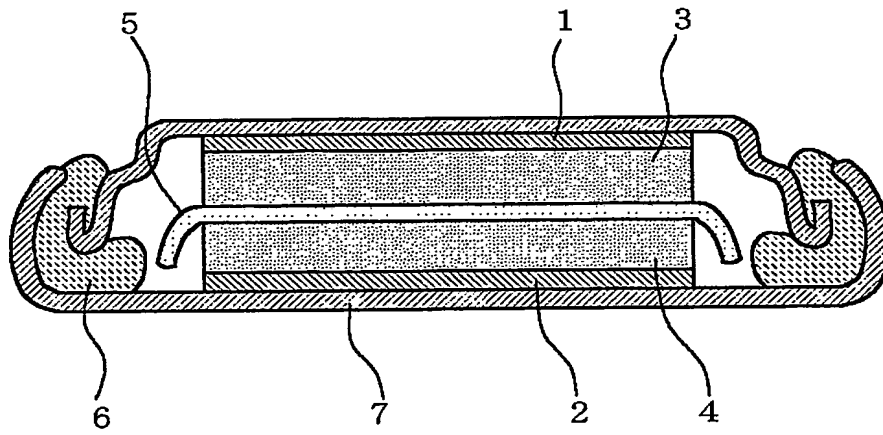
電気二重層キャパシタの一例を示す断面概略図である。

【符号の説明】

1, 2 集電部材、3, 4 分極性電極、5 セパレータ、6 ガスケット、
7 ケース

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気、電子デバイスとしての性能を阻害しない程度まで重金属粒子の含有量が低減された炭素質材料を原料とする活性炭及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 炭素質材料をアルカリ賦活処理して得られる活性炭の重金属の含有量を20ppm以下とする。このような活性炭は、炭素質材料をアルカリ賦活処理して得られた賦活処理物を、酸化剤を含有する酸性水溶液で洗浄することによって製造できる。重金属としては、ニッケル、鉄および亜鉛の少なくとも1種が挙げられる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2002-263684
受付番号 50201351288
書類名 特許願
担当官 第五担当上席 0094
作成日 平成14年 9月17日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 9月10日
【特許出願人】
【識別番号】 390001177
【住所又は居所】 岡山県備前市鶴海4342
【氏名又は名称】 クラレケミカル株式会社
【特許出願人】
【識別番号】 000005326
【住所又は居所】 東京都港区南青山二丁目1番1号
【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社
【特許出願人】
【識別番号】 000181343
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
【氏名又は名称】 鹿島石油株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100095588
【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所
【氏名又は名称】 田治米 登
【代理人】
【識別番号】 100094422
【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所
【氏名又は名称】 田治米 恵子

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 6 3 6 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 0 1 1 7 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 2 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県備前市鶴海 4 3 4 2

氏 名

クラレケミカル株式会社

特願 2002-263684

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005326]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名

本田技研工業株式会社

特願 2002-263684

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000181343]

1. 変更年月日

2001年 1月16日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名

鹿島石油株式会社